

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 B 41 M 5/00  
 D 21 H 27/00

識別記号

F I  
 B 41 M 5/00  
 D 21 H 5/00

B  
 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197296

(22) 出願日 平成9年(1997)7月23日

(71) 出願人 000005980  
 三菱製紙株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 宇戸 哲也  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内

(72) 発明者 川崎 克彦  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内

(72) 発明者 池田 光弘  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
 製紙株式会社内

## (54) 【発明の名称】 インクジェット用被記録材料

## (57) 【要約】

【課題】画像濃度、解像度が高く、色調が鮮明で、良好なインク吸収性を示し、色味の変化がなく、長期の保存でも変色がなく、且つ透明性が高いインクジェット用被記録材料を提供することである。

【解決手段】アルミナ水和物とバインダーからなるインクジェット用被記録材料において、インク吸収層の表面pHを4.0以上5.4以下の範囲とすることにより、画像濃度、解像度が高く、色調が鮮明で、良好なインク吸収性を示し、色味の変化がなく、長期の保存でも変色のないインクジェット用被記録材料を得ることができた。アルミナ水和物としては平均アスペクト比3~7、細孔半径2nm以上10nm以下の範囲の細孔容積が0.1ml/g以上の平板状擬ペーマイト構造のアルミニナ水和物が好ましく、バインダーとしては重合度200以上、ケン化度が88%以上100%未満のポリビニルアルコールが好ましい。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 支持体上に擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーからなるインク吸収層を設けたインクジェット用被記録材料において、該インク吸収層の表面pHが4.0以上5.4以下の範囲であることを特徴とするインクジェット用被記録材料。

【請求項2】 上記アルミナ水和物が平均アスペクト比3~7、細孔半径2nm以上10nm以下の範囲の細孔容積が0.1ml/g以上の平板状である擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用被記録材料。

【請求項3】 上記バインダーが重合度2000以上、ケン化度が88%以上100%未満のポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット用被記録材料。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに使用される被記録材料に関するものであり、画像濃度、解像度が高く、色調が鮮明で、良好なインク吸収性を示し、色味の変化がなく、長期の保存でも変色がなく、且つOHP

(オーバーヘッドプロジェクター)用フィルムとしても使用可能な透明性が高い被記録材料に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】近年、インクジェットプリンターやプロッターの自さまよい進歩により、フルカラーでしかも高精細な画像が容易に得られるようになってきた。これに伴い、従来からあるインクジェット記録用の上質紙や塗工紙以外のインクジェット用被記録材料の開発が切望されている。

【0003】インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の被記録材料に付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。インクジェットプリンターやプロッターは、高速印字性や低騒音性に優れ、記録パターンの融通性が大きく、現像一定着が不要等の特長があり、複雑な画像を正確、且つ迅速に形成することができる点で注目されている。特にコンピューターにより作成した文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成装置として、種々の用途において、近年急速に普及している。又、複数個のインクノズルを使用することにより、多色記録を行うことも容易である。多色インクジェット方式により、形成されるカラー画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得ることが可能であり、更に作成部数が少ない用途においては、印刷技術や写真技術によるよりも安価で済むことから広く応用されつつある。

【0004】最近では、銀塩写真的画像に匹敵する高精

細な画像を出力できるインクジェットプリンター等が安価で市販されている。インクジェット用被記録材料は、銀塩写真方式と比べ同品質の画像が得られながら非常に安価であることから、大面積の画像が必要な電飾看板や商品見本等で表示画像を頻繁に取り替える利用者にとって経済的に大きなメリットがある。また、最近一般的になってきたパーソナルコンピューター上で画像を作成、プリントアウトし、これを見ながら配色やレイアウトを訂正することは従来の銀塩写真方式では全く無理であったが、インクジェット記録ではこのような操作が気軽にできるという長所もある。

【0005】インクジェットプリンターやプロッターの利用分野として、最近、特に注目されているものとしては、写真に近い画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製やデザイン部門でのデザインイメージのアウトプット等のフルカラー画像記録等や、コンピューターで作成した画像情報をインクジェットプリンターにより透明な被記録材料に記録し、会議のプレゼンテーション等にてOHPで利用する等がある。

【0006】上述した、インクジェットプリンターやプロッターの利用分野からの要望や、インクジェットプリンターやプロッターの普及に伴い、被記録材料に対する要望が多様化し、例えば、銀塩カラー写真並の高い光沢表面を有する、優れた外観適性を備えた被記録材料、OHPフィルムとして使用可能な透明性の高い被記録材料等が要望されている。

【0007】インクジェット記録方式で使用される被記録材料としては、通常の印刷、或いは筆記用上質紙やコート紙を用いることができるよう、装置やインク組成の面から努力がなされてきた。しかし、記録の高速化・高精細化、或いはフルカラー化等インクジェット記録装置、記録方法の性能の向上や用途の拡大に伴い、被記録材料に対しても、より高度な特性が要求されるようになってきた。即ち、当該被記録材料としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が速くて、印字ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなり、且つ周辺が滑らかでなければいけないこと等が要求される。特に、カラー記録の場合は、イエロー・マゼンタ・シアン・ブラックの単色記録だけでなく、これらの色を重ねる重色記録がなされ、インク付着量が更に多くなるために極めて厳しい性能が要求される。

【0008】従来インクジェット用被記録材料としては、例えば特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同5.9-230787号、同6.2-160277号、同6.2-184879号、同6.2-183382号、同6.4-11877号公報等に見られるシリカ等含珪素顔料を水系バインダーとともに紙表面に塗工して得

られる被記録材料が提案されているが、これらの例で用いられているシリカ等の顔料微粒子は吸油量が大きく、これらを使用した被記録材料は一般にインクの吸収容量および吸収速度の点ではある程度のレベルに達するものであるが、シリカ等の無機顔料を多量に塗工層中に導入する必要があることから、被記録材料自体の表面光沢が低下するという欠点を有する。光沢性を改善する目的でシリカに替えてコロイダルシリカを使用すると先の特開昭56-157号公報に記載されているようにインクの吸収性を悪くするため好ましくない。

【0009】また、光沢表面を備えたインクジェット用被記録材料としては、塗層が湿潤状態にある間にキャスト仕上げして得られるキャスト塗被紙が特開平6-320857号公報等に記載されているが、銀塩写真と比較するとその表面光沢は極めて低く、銀塩写真の質感が得られるものではない。

【0010】一方、透明性、光沢性を高めたインクジェット用被記録材料としては、支持体上に樹脂からなるインク吸収層を設けたものが提案されている。こうした用途に使用される樹脂の例としては、例えば特開昭57-38185号、同62-184879号公報等に示されるポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、特開昭60-168651号、同60-171143号、同61-134290号公報に示されるポリビニルアルコールを主体とする樹脂組成物、特開昭60-234879号公報に示されるビニルアルコールとオレフィンまたはステレンと無水マレイン酸との共重合体、特開昭61-74879号公報に示されるポリエチレンオキサイドとイソシアネートとの架橋物、特開昭61-181679号公報に示されるカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドとの混合物、特開昭61-132377号公報に示されるポリビニルアルコールにメタクリルアミドをグラフト化したポリマー、特開昭62-220383号公報に示されるカルボキシル基を有するアクリル系ポリマー、特開平4-214382号公報等に示されるポリビニルアセタール系ポリマー、特開平4-282282号、同4-285650号公報に示される架橋性アクリル系ポリマー等種々のインク吸収性ポリマーが提案されている。また、特開平4-282282号公報、特開平4-285650号公報には架橋性ポリマーから構成されるポリマーマトリックスと吸収性ポリマーとを混合させた被記録材料が提案されているが、樹脂からなるインク吸収層は、シリカ等の顔料微粒子からなるインク吸収層と比較して、吸収速度が遅いという欠点を有する。

【0011】インク吸収速度が速く、透明性、光沢性を高めたインクジェット用被記録材料としては、近年、アルミナ水和物を用いたインクジェット用被記録材料が提案されており、例えば、特開昭60-232990号、同60-245588号公報、特公平3-24906号

公報、特開平2-270670号、同3-215082号、同4-37576号、同4-67986号、同5-16517号、同5-24335号、同5-32037号、同5-50739号、同5-286228号、同5-301441号、同6-48016号、同6-55829号、同6-183126号、同6-184954号、同6-199034号、同6-199035号、同6-218324、同6-255235号、同6-262844号、同6-270530号、同6-28629号、同6-297831号、同6-297832号、同6-316145号、同7-68919号、同7-68920号、同7-76161号、同7-76162号、同7-82694号、同7-89221号公報等に記載されているように微細なアルミナ水和物を水溶性バインダーとともに支持体表面に塗工したインクジェット用被記録材料が開示されている。いずれもインク吸収性、解像性、画像濃度、色彩性、インク吸着性、透明性等の改良に関するものであり、ここでインクの吸収性が良好で、且つ色素定着性の良好な無機の多孔質層を有するインクジェット用被記録材料を得るには、インク吸収層は、特開平5-24335号公報に記載されているように、塗工量が $2.0\text{ g/m}^2$ 程度以上でなければインク吸収容量が充分ではなく、厚膜塗布により吸収容量を確保することができるが、厚膜塗布をすると乾燥時にインク吸収層にクラックが非常に発生しやすくなり、この乾燥時のクラックの発生を抑制することが必要となる。

【0012】アルミナ水和物からなるインク吸収層の塗布乾燥時の塗膜のクラックを抑制する方法としては、特開平7-76161号公報に記載されているような、ポリビニルアルコールをバインダーとして用い、ホウ酸またはホウ酸塩でバインダーのポリビニルアルコールをゲル化させ、塗膜の強度を向上させることによって、クラックを抑制する方法が提案されている。しかしながら、成膜性の悪いアルミナ水和物では、ホウ酸又はホウ酸塩の添加量を増やさなければクラックを抑制することができないが、ホウ酸又はホウ酸塩の添加量が多いと、塗液の粘度の経時変化を避けることができず、塗工の安定性が悪くなる。また、ゲル化生成物が塗工筋の原因となる等、面質悪化の原因にもなり、更にインク吸収性も悪化する。特開平6-218324号公報には、アルミナ水和物からなる塗液を支持体上に塗布し、溶媒の除去の前にアンモニアガスを吹き付け、ゲル化させる方法が提案されている。しかしながら、アンモニアガスは腐食性が強いだけでなく、爆発性もあり危険である。また、余剰のアンモニアガスを回収する必要もあり、操作および設備の簡便さの点で望ましくない。上述の問題点を解決する方法として、特開平7-89221号公報には、アルミナ水和物とゼラチンからなるインク吸収層を有するインクジェット用被記録材料が提案されている。この方法は温水に溶解したゼラチン溶液が、低温でゲル化する性

質を利用したものである。しかしながら、この方法では加温できる特殊なカーテンコースが必要であること、溶媒を除去する乾燥ゾーンの前にゼラチンをゲル化させるための冷却ゾーンが必要であること等、操作および設備の簡便さの点で望ましくない。また、乾燥温度を高くするとゲル化したゼラチンが再溶解するため、低温で塗工速度を下げて乾燥させる必要があり、生産性の点からも望ましくない。

【0013】また、特開平7-232473号、同7-232474号、同7-232475号公報に記載されているようにアスペクト比3~10の平板状の非晶質構造のアルミナ水和物を用いたインクジェット用被記録材料が開示されている。しかしながら、これらの中では擬ペーマイト構造のアルミナ水和物よりも細孔容積の小さな非晶質構造のアルミナ水和物を使用しているため、よりインク吸収性が良好なインクジェット用被記録材料を得るには、インク吸収容量が少なくなるため好ましくない。

【0014】また、このようなアルミナ水和物を用いたインクジェット用被記録材料では、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂等からなるファイルに長期保存したり、テープ、糊、プリンターのプラテンゴムロール等に長く接触させると、記録シートの端部や接触部が黄変化を起こし、外観を著しく損なうという問題がある。

【0015】このように黄変化する原因は、ポリエチレンやポリプロピレン等のファイル、テープ粘着剤、糊、ゴム等に含まれる酸化防止剤が、インク吸収層に吸着され、記録シート上で酸化されるためと考えられる。ポリエチレンやポリプロピレン等には、ブチルヒドロキシトルエン等の分子内にフェノール基を有する酸化防止剤を練り込んでいるものが多く、これらのフェノール系酸化防止剤が酸化され、キノン構造をとると黄色くなることは良く知られている。

【0016】このような問題を回避するために、特開平6-286297号、同6-316145号、同7-68920号公報にはそれぞれ鎖式多価カルボン酸、芳香核を有する有機酸、蛍光増白剤を含有する多孔質インク受理層を有するインクジェット用被記録材料が開示されている。いずれも長期保存による変色の改良に関するものであるが、これら添加物の明確な作用については明らかにされておらず、またこれらの添加物は添加量が多過ぎるとインクの吸収性が悪くまたインクの色味が変化してしまい、良好なカラー画像を得ることができなくなるので望ましくない。

【0017】また、特開平7-314881号公報には尿素誘導体、セミカルバジド誘導体、カルボヒドラジド誘導体およびヒドラジン誘導体などの1種類以上を添加した多孔質インク受理層、特開平7-314883号公報にはチオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およ

びチオカルボヒドラジド誘導体などの1種類以上を添加した多孔質インク受理層を有するインクジェット用被記録材料がそれぞれ開示されている。いずれもの長期保存による変色の改良に関するものであるが、これらの添加物も添加量が多過ぎるとインクの吸収性が悪くまたインクの色味が変化してしまい、良好なカラー画像を得ることができなくなるので望ましくない。

#### 【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、画像濃度、解像度が高く、色調が鮮明で、良好なインク吸収性を示し、色味の変化がなく、長期の保存でも変色のないインクジェット用被記録材料を提供することである。

#### 【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は以下に述べる手段によって解決される。すなわち、支持体上に擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーからなるインク吸収層を設けたインクジェット用被記録材料において、該インク吸収層の表面pHを4.0以上5.4以下の範囲とすることにより、画像濃度、解像度が高く、色調が鮮明で、良好なインク吸収性を示し、色味の変化がなく、長期の保存でも変色のないインクジェット用被記録材料を提供することができる。

【0020】また、支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット用被記録材料において平均アスペクト比3~7、細孔半径2nm以上10nm以下の範囲の細孔容積が0.1ml/g以上の平板状である擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを含有せしめることにより、インク吸収層を形成させることを特徴とするインクジェット用被記録材料である。

【0021】また、支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット用被記録材料において、上記擬ペーマイト構造のアルミナ水和物と重合度2000以上、ケン化度が8.8%以上10.0%未満のポリビニルアルコールからなる塗工液を支持体上に塗布し、インク吸収層を形成させることを特徴とするインクジェット用被記録材料である。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】インク吸収層の表面pHを4.0以上5.4以下の範囲とする手段として、種々の酸類を使用することができる。このような酸類としては、蟻酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ピメリン酸、及びスペリン酸等の有機酸や、塩酸、硝酸、及び磷酸等の無機酸などを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】また、これら各種酸類を添加する量は、インク吸収層の表面pHが4.0以上5.4以下の範囲に

なる様にインクジェット用被記録物のインク吸収層の厚さや、各種酸類の酸性の程度を考慮して添加量を決める必要がある。表面pHが4.0より低い場合、インクの色味が変化してしまい、良好なカラー画像を得ることができなくなるので望ましくない。また表面pHが5.4より高い場合には、効果を十分に発現することができず、長期の保存では変色するおそれがあるので好ましくない。より好ましいインク吸収層の表面pHは4.0以上4.6以下である。

【0024】これら各種酸類を添加する方法としては、これらの酸を適当な溶媒に溶解した溶液を浸漬、またはスプレー等で付与する方法や、あらかじめインク吸収層を形成させる原料に混合させておく方法等があるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】また、インク吸収層の表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J' T A P P I）の定めた紙面pHの測定法のうちA法（塗布法）に当たる（株）共立理化学研究所の紙面用pH測定セット（形式MPC）を使用して測定を行うことができる。

【0026】アルミナ水和物は下記一般式により表すことができる。



式中、nが1である場合はベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、nが1を超えて3未満である場合は擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、nがそれ以上になる場合は非晶質構造のアルミナ水和物を表す。すなわち、本発明に用いるアルミナ水和物は、少なくともnが1を超えて3未満のアルミナ水和物である。

【0028】本発明で使用されるアルミナ水和物の形状は、平均アスペクト比3～7の平板状の擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物が好ましい。より好ましくは、平均アスペクト比3～5の平板状擬ベーマイトアルミナ水和物が望ましい。アスペクト比は粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で表される。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積に等しい円の直径を示す。アスペクト比が上記範囲より小さい場合には、インク受像層の細孔径分布が狭くなつてインク吸収性が悪くなり、またアスペクト比が上記範囲より大きくなるようなアルミナ水和物は、粒径を揃えて製造することが困難であり、また塗膜の透明性も悪くなる。

【0029】アルミナ水和物には毛束（柱）状とそうでない平板状の形状が有ることが知られている。本発明者らの知見としては、この平板状のアルミナ水和物は毛束（柱）状のものよりも分散性が良く、インク吸収層を形成させた場合、インクの吸収性を阻害することもなく、クラックが入りにくいインク吸収層を得ることができ成膜性に優れているが、毛束状のものはクラックが入りやすく、インク吸収層の成膜性が悪い。

【0030】アルミナ水和物が十分なインク吸収速度を

有するには、アルミナ水和物の平均細孔半径が1～10nmであることが好ましく、特に2～7nmであることが好ましい。細孔半径が小さすぎるとインクを吸収し難くなる。また、細孔半径が大きすぎると、インク中の染料の定着が悪くなり画像のにじみが発生する。

【0031】アルミナ水和物が十分なインク吸収容量を有するには、アルミナ水和物の細孔容積は0.1～0.8ml/gの範囲であることが好ましく、特に0.4～0.6ml/gの範囲であることが好ましい。インク吸

10 収層の細孔容積が大きい場合にはインク吸収層にクラックや粉落ちが発生するがあり、小さい場合にはインクの吸収が遅くなる傾向がある。また細孔半径2nm～10nmの細孔容積は0.1ml/g以上が望ましい。この範囲以外ではインク中の染料の吸着が悪くなるため好ましくない。さらにインク吸収層の単位面積当たりの溶媒吸収量は5ml/m<sup>2</sup>以上、特に10ml/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。単位面積当たりの溶媒吸収量が小さい場合には、特に多色印字を行った場合にインクが溢れることがある。

20 【0032】アルミナ水和物がインク中の染料を十分に吸収し、定着するにはBET比表面積が70～300m<sup>2</sup>/gの範囲であることが好ましい。BET比表面積が大きすぎると細孔径分布が大きい方に片よって、インク中の染料の定着の効率が悪くなり画像のにじみが発生する。逆にBET比表面積が小さすぎるとアルミナ水和物の分散が困難になる。

【0033】アルミナ水和物の分散液の濃度を上げるために、アルミナ水和物の表面水酸基の数は10<sup>20</sup>個/g以上であることが好ましい。表面水酸基の数が少ないと、アルミナ水和物が凝集しやすくなり、分散液の濃度を上げるのが困難になる。

【0034】また、アルミナ水和物の分散液を安定化するために、通常は種々の酸類が分散液に添加される。このような酸類としては、硝酸、塩酸、臭化水素酸、酢酸、蟻酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】なお、アルミナ水和物は、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミニ酸塩の加水分解等公知の方法によって製造することができる。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積、表面水酸基の数等は、析出温度、熟成時間、液pH、液濃度、共存塩類等によって制御することができる。

【0036】アルミナ水和物を得る方法としては、特開昭57-88074号、同62-56321号、特開平4-275917号、同6-64918号、同7-10535号、同7-267633号公報、米国特許第2,

50 656, 321号明細書、Am. Ceramic So

c. Bull., 54, 289 (1975) 等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法が開示されている。これらのアルミニウムアルコキシドとしてはイソプロポキシド、プロポキシド、2-ブトキシド等が挙げられる。この方法では非常に純度の高いアルミナ水和物を得ることができる。

【0037】その他にアルミナ水和物を得る方法としては、特開昭54-116398号、同55-23034号、同55-27824号、同56-120508号公報に例示されている如きアルミニウムの無機塩またはその水和物を原料として得る方法が一般的である。これらの無機塩としては、例えば塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アンモニウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化アルミニウム等の無機塩等、およびこれら無機塩の水和物等を挙げることができる。

【0038】本発明において、アルミナ水和物の製造方法として、公知の製造方法の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】具体例としては、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の酸性のアルミニウム塩水溶液と、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水等の塩基性水溶液との中和反応によってアルミナ水和物を製造することができる。この場合、液中に生成するアルミナ水和物の量が5重量%を超えない範囲で混合し、pHは6~1.0、温度20~100°Cの条件下で反応させることが一般的である。また、特開昭56-120508号公報に記載されている如きpHを酸および塩基側に交互に変動させ、アルミナ水和物の結晶を成長させる方法、特公平4-33728号公報に記載されている如き、アルミニウムの無機塩から得られるアルミナ水和物と、バイヤー法で得られるアルミナとを混合し、アルミナを再水和する方法等によっても製造することができる。

【0040】本発明に用いられる、バインダーとしては、重合度2000以上、ケン化度が88%以上100%未満のポリビニルアルコールが、アルミナ水和物との混合性、塗液粘度の調整、および成膜性等の点で特に好ましい。重合度2000未満のポリビニルアルコールを用いた場合、塗膜強度が弱いため、クラックが入りやすくなる。また、ケン化度が88%未満の場合、塗膜強度が弱くなりクラックが入りやすくなる。さらにケン化度が100%だとアルミナ水和物との反応性が高いため、塗工液がゲル化しやすくなるため好ましくない。

【0041】バインダーとしてはポリビニルアルコール以外にも、でんぶんおよびその変性物、ゼラチンおよびこれらの変性物、カゼイン、ブルラン、アラビアゴム、カラヤゴム、アルブミン等の天然高分子樹脂またはこれらの誘導体、カチオン変性、シラノール変性等のポリビニルアルコールの変性物、SBRラテックス、NBRラ

テックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のラテックス類、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のビニルポリマー、ポリエチレンイミン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、無水マレイン酸またはその共重合体等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、これらのバインダーを併用する場合も、バインダーの総量が、アルミナ水和物に対して、5~20重量%であることが好ましく、10特に8~15重量%であることが好ましい。上記範囲以下ではインク吸収層の成膜性が悪くなり、塗膜のクラックや粉落ちが発生しやすくなり、上記範囲より多い場合にはインク吸収層の細孔容積が少なくなりインクの吸収性が悪化する。

【0042】アルミナ水和物とバインダーとを混合させると経時により増粘したり、チキソトロピー性がでたりする傾向がみられるが、塗工液温度を制御することで塗液の粘度の経時変化を避けることができ、塗工の安定性が良くなり塗工面質を良好に保つことができる。塗工液温度は20°C~70°C、好ましくは40°C~50°Cが望ましい。20°C未満では塗液のチキソトロピー性が強いため塗工しにくくなり、また70°Cより高いと塗工液の表面が乾燥し、それが塗工筋の原因となるため好ましくない。

【0043】また、インク吸収層の塗工条件（塗工装置、塗工液温度、粘度等）および乾燥条件（乾燥温度、乾燥時間、温度勾配、風量、風の当て方、湿度等）によってインク吸収層の物性を制御することができる。

【0044】インク吸収層の乾燥温度は、支持体の耐熱性にもよるが60~200°C、好ましくは70~150°Cのするものが良い。さらにインク吸収層が十分に乾燥した後に、支持体に悪影響を与えない範囲で熱処理を行うとインク吸収性が良くなり、さらにインク吸収層の耐水性も良くなる。熱処理する温度は基材にもよるが100~200°C、好ましくは120~150°Cが良い。

【0045】本発明においてインクジェット用被記録材料を製造する場合に、用いられる支持体としては、例えば熱可塑性フィルム、樹脂被覆紙、コーティド紙等が主に用いられるが、ガラス、アルミニウム箔、蒸着紙、蒸着フィルム、布地等インク受取層を設けることができる支持体であれば特に限定されるものではない。

【0046】熱可塑性フィルムとしては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等を用いることができる。

【0047】本発明における支持体には、インク吸収層と支持体との接着性向上等の目的でアンカー層を設けてもよい。アンカー層にはゼラチン等の親水性バインダー、ブチラール等の溶剤可溶性バインダー、ラテック

50

ス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて添加せしめることができる。

【0048】本発明における支持体には、帯電防止性、搬送性、カール防止性、筆記性、糊付け性等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性ペインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、滑剤、界面活性剤等を適宜組み合わせて添加せしめることができる。

【0049】また、写真の印画紙調の光沢感、風合いを有するインクジェット用被記録材料を得るためにには、インク吸収層の組成だけでなく、支持体の特性も重要である。写真の印画紙調の光沢感、風合いを得るためにには、ポリエステルフィルムまたは樹脂被覆紙を用いることが好ましく、また、支持体のJIS-P-8123で測定したハンター白色度が65%以上であることが特に好ましい。

【0050】また、写真の印画紙調の光沢感、風合いを有するためにには、インク吸収層を支持体上に設けた際の、インク吸収層側のJIS-P-8123で測定したハンター白色度が65%以上であることが好ましく、インク吸収層側のJIS-Z-8741で測定した60度鏡面光沢が30%以上であることが好ましい。

【0051】本発明に用いる支持体として、ポリエステルフィルムを用いる際には、その厚さに特に制限する必要はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から10~20.0μm程度のものが好ましい。

【0052】本発明において、ポリエステルフィルムとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸またはそのエステルと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコールとを重縮合させて得られるポリエステルをフィルム化したものであり、通常はロール延伸、テンター延伸、インフレーション延伸等の処理により、配向処理されることが多い。

【0053】ポリエステルの具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートおよびこれらに他成分を共重合したもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】ポリエステルフィルムの白色度を高める方法としては、硫酸バリウム、二酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム、カオリין、タルク等の無機微粒子をポリエステルフィルム内部に含有させる方法や、白色塗料を表面に塗布する方法等がある。

【0055】また、クッション性や隠蔽性を付与するために、フィルム内部に多数の空洞を含有する空洞含有フィルム、例えば発泡ポリエステルフィルム等も用いることができる。

【0056】本発明に用いる支持体として、樹脂被覆紙を用いる際にも、厚さでは特に制限する必要はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から、50~300μm程度のものが好ましい。また、写真の印画紙の風合いを得るためにには200~300μm程度のものが好ましい。

【0057】樹脂被覆紙用の原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、好ましくは、例えば、写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては、天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には、一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。更に、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていても良い。

【0058】又、樹脂被覆紙用の原紙は、抄造中または抄造後、カレンダー等にて圧力を印加して圧縮した表面平滑性の良いものが好ましく、JIS-P-8119で測定したベックの平滑度が200秒以上のものが特に好ましい。また、その坪量は30~250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0059】樹脂被覆紙用の原紙の白色度は、JIS-P-8123で測定したハンター白色度が65%以上であると白色度が高く、高級感のある被記録材料が得られるが、目的により求める白色度は異なり、天然パルプとして未晒しパルプを併用した茶褐色の原紙を用いても良い。また、染料等の着色剤を用いて着色した原紙を用いても良い。

【0060】樹脂被覆紙用の被覆樹脂としては、ポリオレフィン樹脂が好ましく、特にポリエチレン樹脂が好ましい。また、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンまたはこれらの混合物が使用できる。ここで言う低密度ポリエチレンとは、密度が0.915~0.930g/cm<sup>3</sup>のものであり、通常高压法で製造されるものである。一方、高密度ポリエチレンとは、密度が0.950g/cm<sup>3</sup>以上のものであり、通常低压法或は中压法で製造されるものである。これらのポリエチレン樹脂は、各種の密度およびメルトフロー率を有するものを単独にまたはそれらの2種以上を混合して用いることができる。

【0061】樹脂被覆紙の樹脂層の構成は、単層、2層以上の多層のいずれであっても良い。この場合にも、上記のポリオレフィン樹脂を単独にまたは2種以上を混合して用いることができる。また、多層の各層を互いに異なる組成とすることも同一の組成とすることもできる。多層からなる樹脂層を形成する方法としては、共押出コーティング法と逐次コーティング法のいずれを採用しても良い。

【0062】一方、樹脂被覆紙の樹脂層は膜形成能のあ

るラテックスをコーティングするによって形成することができる。例えば、最低成膜温度(MFT)の低いラテックスを、樹脂被覆紙用の原紙にコーティングした後、最低成膜温度以上の温度に加熱することによっても形成することができる。

【0063】樹脂被覆紙の被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5~50μmの厚みに表面のみ、または表裏両面にコーティングされる。

【0064】樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等の白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、トリフェニルホスファイト等の酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルー等のブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫等のマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせて加えることができる。

【0065】本発明において支持体として用いられる樹脂被覆紙は、走行する原紙上に、加熱溶融したポリオレフィン樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造される。また、樹脂と原紙との接着性を向上させるために、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施すことができる。

【0066】なお、本発明は、特にOHPフィルムとしても使用可能な、透明性の高いインクジェット用被記録材料にも関するものであるが、OHPフィルム等の透過性を要求される被記録材料においても、インク吸収層の組成だけでなく、支持体の特性も重要である。OHPフィルムとして使用する際の光透過性は、全光線透過率よりも、ヘーズ(疊価)の方が、人の感覚に近く、本発明のインク吸収層を、JIS-K-7.105によるヘーズ(疊価)が3.0以下の透明支持体であることが特に好ましい。

【0067】また、OHPフィルムとして使用する際のインクジェット用被記録材料のヘーズは、支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット用被記録材料において、このインクジェット用被記録材料のJIS-K-7.105によるヘーズ(疊価)が10.0以下であることが特に好ましい。

【0068】なお、ヘーズ(疊価)は、積分球式光線透

過率測定装置を用いて、散逸透過率および全光線透過率を測定し、その比によることとすることが、JIS-K-7.105に定められている。

【0069】OHPフィルム等の透光性を要求される被記録材料において、用いる支持体の厚さは特に制限する必要はないが、ハンドリング性とプリンターの通紙適性から50~200μm程度のものが好ましい。

【0070】本発明においてインクジェット用被記録材料を製造する場合には、界面活性剤を添加しなくても良好な塗布性を得ることができる場合が多いが、より塗布性を改善するため、あるいはインクがインク吸収層に付着した時のドット径を調整することを目的として、界面活性剤を添加することができる。

用いられる界面活性剤は、ノニオン性のものが好ましいが、必要に応じてアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプから選択してもよく、また、低分子のものでも高分子のものでも良い。1種もしくは2種以上界面活性剤を組み合わせて用いても良い。界面活性剤の添加量は、固形分量でインク吸収層を構成するアルミナ水和物

20 100重量部に対して0.001~5重量部が好ましく、より好ましくは0.01~3重量部である。

【0071】更に、上記の界面活性剤の他に、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤等の公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0072】また、画像の解像性を向上させるために、アルミナ水和物の分散液と混合した際に、凝集等を生じることがなければ、インク吸収層にフッ素樹脂系、シリコーン樹脂系またはアルキルケンダイマー系の撥水剤またはサイズ剤を含有することにより、印字ドット径をコントロールして画像の解像性を向上させることができる。これらのフッ素樹脂系、シリコーン樹脂系またはアルキルケンダイマー系の撥水剤またはサイズ剤としては、一般に市販されているものを使用することができる。また、これらの溶液または水系エマルジョンのどちらでも使用可能である。インク吸収層へのこれらの添加量により印字ドット径をコントロールすることができる。その添加量は各成分や濃度および希望する印字ドット径によって異なるが、通常有効固形成分としてインク吸収層の全固形分に対して0.05~1.0重量%、特に好ましくは0.1~5重量%である。

【0073】本発明におけるインク吸収層は塗工装置を用いて塗布、乾燥することにより形成される。塗液の塗工方法としては、例えば、スライドホッパー方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等の通常用いられている塗工方法が用いられる。

【0074】また、インク吸収層は支持体の少なくとも片面に設けられるが、カールを防止する等の目的で支持

50

体の両面に設けたりしても良い。

【0075】インク吸収層塗液の塗布量としては固形分換算で3~50g/m<sup>2</sup>、より好ましくは20~45g/m<sup>2</sup>である。塗布量がそれ以上になるとインク吸収層の乾燥性が悪くなり、さらにクラックが非常に発生しやすくなるため好ましくない。

#### 【0076】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。

#### 【0077】実施例1~2、および比較例1~4

(アルミナ水和物の合成) 下記にインク吸収層に用いるアルミナ水和物の合成例を示す。使用した原材料はすべて市販品であり、精製は特に行わずそのまま使用した。

【0078】イオン交換水1200g、イソプロピルアルコール900gを3Lの反応器に仕込み、75℃に加熱した。アルミニウムイソプロポキシド408gを加え、75℃で24時間、95℃で4時間加水分解を行った。その後、酢酸24gを加え、95℃にて48時間攪拌した後、固形分濃度が15%になるように濃縮し、白色のアルミナ水和物の分散液を得た。

【0079】このゾルを室温で乾燥させ、X線回折を測定したところ、擬ペーマイト構造を示した。また、透過型電子顕微鏡で平均粒子径を測定したところ、約30nmであり、アスペクト比6:0の平板状擬ペーマイト構造のアルミナ水和物であった。また、窒素吸着脱離方法によってBET比表面積、平均細孔半径、細孔半径1nm~3.0nmの細孔容積、細孔半径2nm~10nmの細孔容積を測定したところ、それぞれ13.6m<sup>2</sup>/g、5.8nm、0.54ml/g、0.50ml/gであった。

【0080】(インクジェット用被記録材料の作製) 作製した平板状擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の分散液100gにケン化度97%、重合度2600のポリビニルアルコール(信越化学工業社製、商品名MA-26)の10%水溶液15gを、よく混合、攪拌して塗工用分散液を得た。この塗工用分散液を酢酸により塗液pHを5.5に調整し、50℃に加温してから、JIS-K-7105によるヘース(疊価)が2.19である、表面易接着処理を施した透明ポリエチルフィルム(東レ社製、商品名ルミラー125T)に、乾燥後の固形分塗抹量が30g/m<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥し、140℃で5分間加熱処理した後、表1に示す濃度のマレイン酸のエタノール溶液に浸漬して酸処理を行い、これを風乾した。熱風乾燥器にて140℃3分間加熱乾燥し、表面pHの異なる6種のインクジェット用被記録材料を得た。

#### 【0081】

【表1】

|      | マレイ<br>濃度<br>(mol/l) | 表面pH    |
|------|----------------------|---------|
| 比較例1 | 0.0                  | 5.8~6.0 |
| 比較例2 | 0.002                | 5.6~5.8 |
| 実施例1 | 0.02                 | 5.0~5.2 |
| 実施例2 | 0.05                 | 4.2~4.4 |
| 比較例3 | 0.1                  | 3.4~3.6 |
| 比較例4 | 0.2                  | <2.4    |

#### 【0082】実施例3~4、および比較例5~8

実施例1~2で作製した平板状アルミナ水和物の代わりにアスペクト比4:0の擬ペーマイト構造を有する市販のアルミナ水和物(サトーリサーチ社製、商品名ナノウイスカ)を使用し、マレイン酸のエタノール溶液の代わりに表2に示す濃度の硫酸の水溶液を用いて酸処理した以外は実施例1~2および比較例1~4と同様にして、表面pHの異なる6種のインクジェット用被記録材料を得た。

#### 【0083】

【表2】

|      | 硫酸<br>濃度<br>(mol/l) | 表面pH    |
|------|---------------------|---------|
| 比較例5 | 0.0                 | 5.8~6.0 |
| 比較例6 | 0.002               | 5.8~6.0 |
| 実施例3 | 0.02                | 5.2~5.4 |
| 実施例4 | 0.05                | 4.0~4.2 |
| 比較例7 | 0.1                 | 3.4~3.6 |
| 比較例8 | 0.2                 | <2.4    |

#### 【0084】比較例9

実施例1で調製した塗工用分散液をシート上に塗布したのち、塗工面側に特開平6-218324号公報に記載された方法で、アンモニアガスを吹き付け、塗膜のpHを6.0に調整した後、乾燥させた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。得られたインクジェット用被記録材料の表面pHは6.2~6.4であった。

#### 【0085】比較例10

実施例1で調製した塗工用分散液をシート上に塗布し、塗工面側に特開平6-218324号公報に記載された方法で、さらに1%水酸化ナトリウム水溶液を10g/m<sup>2</sup>塗布し、乾燥させた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。得られたインクジェット用被記録材料の表面pHは6.2~6.4であった。

#### 【0086】比較例11

実施例1における平板状アルミナ水和物の代わりに、市販の非晶質アルミナ水和物(日産化学工業社製、商品名アルミナゾル100)を使用した以外は実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。

【0087】実施例1~4、比較例1~11のインクジェット用被記録材料の評価を以下に示すような方法で行い、結果を表3に示す。

#### 50 【0088】1) 表面pH

インクジェット用被記録材料のイ~~ンク~~吸收層の表面pHを紙面用pH測定セット（共立理化研究所製、型式MPC）を使用して測定を行った。

#### 【0089】1) 色味変化

インクジェット記録装置（キヤノン社製、BJC-6.0J）を用いてイエローインク、マゼンタインク、シアニンインクで正方形のベタ印字パターンを印字した。表面pHの違いによる色味変化が最もわかりやすいシアニン印字部分のL\*a\*b\*（CIEに準拠した表色方法）を色彩色差度計（日本電色工業社製、ND-1001DP）で測定した。そして色味変化の程度を酸処理前後の色差ΔE\*a\*bで評価した。なお、この値が小さいほど、色味変化が少ないことを示し、ΔE\*a\*bが1.0以下であることが特に好ましい。ΔE\*a\*bが1.0以下であれば○、ΔE\*a\*bが1を越え2以下のものを△、ΔE\*a\*bが2を越えるものを×とした。

#### 【0090】2) 被記録材料端部の変色（黄変）化

得られたインクジェット用被記録材料を市販のポリプロピレン製プラスチックファイル袋（A4サイズ）の中に入れて、室内に1ヶ月放置処理後、記録シートを取り出し、処理前後のインクジェット用被記録材料のL\*a\*b\*を色彩色差度計で測定した。変色（黄変）化の程度は、処理前後のb\*の差（Δb\*）で表すことができ、この値が小さいほど、変色（黄変）化が少なく、このΔb\*が3以下の場合を○、3~5の場合を△、5以上の場合は×とした。

|       | 表面pH    | 色味変化<br>ΔE*a*b | 黄変化<br>Δb* | イ <del>ン</del> ク吸収性 | クラック |
|-------|---------|----------------|------------|---------------------|------|
| 実施例1  | 5.0~5.2 | 0.60           | ○          | 2.88                | ○    |
| 実施例2  | 4.2~4.4 | 0.83           | ○          | 1.40                | ○    |
| 実施例3  | 5.2~5.4 | 0.50           | ○          | 2.82                | ○    |
| 実施例4  | 4.0~4.2 | 0.79           | ○          | 1.82                | ○    |
| 比較例1  | 5.8~6.0 | —              | —          | 8.49                | ×    |
| 比較例2  | 5.6~6.0 | 0.15           | ○          | 4.76                | △    |
| 比較例3  | 3.4~3.6 | 1.56           | △          | 1.03                | ○    |
| 比較例4  | <2.4    | 3.46           | ×          | 0.51                | ○    |
| 比較例5  | 5.8~6.0 | —              | —          | 9.34                | ×    |
| 比較例6  | 5.8~6.0 | 0.03           | ○          | 4.89                | △    |
| 比較例7  | 3.4~3.6 | 1.83           | △          | 1.05                | ○    |
| 比較例8  | <2.4    | 3.62           | ×          | 0.64                | ○    |
| 比較例9  | 6.2~6.4 | 0.16           | ○          | 12.60               | ×    |
| 比較例10 | 6.2~6.4 | 0.18           | ○          | 10.82               | ×    |
| 比較例11 | 5.0~5.2 | 0.58           | ○          | 1.46                | ○    |
|       |         |                |            |                     | ×    |

#### 【0095】実施例5

市販の解膠剤を含有するアルミナ水和物分散液（触媒化成工業社製、商品名カタロイドAS-3、固形分濃度：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で7重量%）1000gをスプレードライヤーで乾燥させキセロゲルを得た。このキセロゲルの残水分量は5.3%であった。得られたキセロゲルを水に再分散させ、固形分濃度が15%になるようにアルミナ水和物の分散液を得た。

【0096】このゾルを室温で乾燥させ、X線回折を測定したところ、擬ペーマイト構造を示した。このアルミナ水和物の分散液を透過型電子顕微鏡で平均粒子径を測定したところ、約20nmであり、アスペクト比1.2

#### 【0091】3) 画像濃度

上記のインクジェット記録装置を用いて、ブラックインクで正方形のベタ印字パターンを印字し、印字部をマクベス濃度計（Macbeth社製、TR1224）により、光学透過濃度を測定した。実施例および比較例のいずれも、光学濃度が1.80~1.90の間で良好な画像濃度であった。

#### 【0092】4) インク吸収性

上記のインクジェット記録装置を用いて、シアニンインク、マゼンタインクで重色の短形パターンを印字し、この印字パターンと未印字部の境界部分を下記の基準に従い目視にて評価を行った。

A：境界部分には滲みは見られない。

B：境界部分に僅かに滲みが見られる。

C：境界部分の全てに滲みが見られる。

良好なインク吸収性としては、AまたはB評価が必要である。

#### 【0093】5) クラック

得られたインクジェット用被記録材料の塗膜状態について評価を行った。目視により塗膜状態を評価し表面にクラックが全く認められないものを○、塗膜表面に約1mm幅の微小なクラックが認められたものを△、塗膜表面に約5mm幅以上のクラックが生じたものを×とした。

#### 【0094】

#### 【表3】

|    |       |         |      |   |       |   |   |   |
|----|-------|---------|------|---|-------|---|---|---|
| 40 | 実施例1  | 5.0~5.2 | 0.60 | ○ | 2.88  | ○ | A | ○ |
|    | 実施例2  | 4.2~4.4 | 0.83 | ○ | 1.40  | ○ | A | ○ |
|    | 実施例3  | 5.2~5.4 | 0.50 | ○ | 2.82  | ○ | A | ○ |
|    | 実施例4  | 4.0~4.2 | 0.79 | ○ | 1.82  | ○ | A | ○ |
|    | 比較例1  | 5.8~6.0 | —    | — | 8.49  | × | A | ○ |
|    | 比較例2  | 5.6~6.0 | 0.15 | ○ | 4.76  | △ | A | ○ |
|    | 比較例3  | 3.4~3.6 | 1.56 | △ | 1.03  | ○ | A | ○ |
|    | 比較例4  | <2.4    | 3.46 | × | 0.51  | ○ | A | ○ |
|    | 比較例5  | 5.8~6.0 | —    | — | 9.34  | × | B | ○ |
|    | 比較例6  | 5.8~6.0 | 0.03 | ○ | 4.89  | △ | B | ○ |
|    | 比較例7  | 3.4~3.6 | 1.83 | △ | 1.05  | ○ | B | ○ |
|    | 比較例8  | <2.4    | 3.62 | × | 0.64  | ○ | B | ○ |
|    | 比較例9  | 6.2~6.4 | 0.16 | ○ | 12.60 | × | B | ○ |
|    | 比較例10 | 6.2~6.4 | 0.18 | ○ | 10.82 | × | A | ○ |
|    | 比較例11 | 5.0~5.2 | 0.58 | ○ | 1.46  | ○ | C | × |

の柱状アルミナ水和物であった。また、窒素吸着脱離方

法によって BET比表面積、平均細孔半径、細孔半径1nm~30nmの細孔容積、細孔半径2nm~10nmの細孔容積を測定したところ、それぞれ261m<sup>2</sup>/g、6.7nm、0.73ml/g、0.68ml/gであった。

【0097】実施例1における平板状のアルミナ水和物の代わりに、この柱状アルミナ水和物を用いた以外は実施例1と同様にし、固形分塗抹量が30g/m<sup>2</sup>のインクジェット用被記録材料を得た。

#### 【0098】実施例6

50 実施例5における固形分塗抹量を40g/m<sup>2</sup>とした以

外は実施例5と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。

**【0099】実施例7**

実施例1における固形分塗抹量を $40\text{ g/m}^2$ とした以外は実施例1と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。

**【0100】実施例8**

実施例1におけるケン化度9.7%、重合度2600のポリビニルアルコール（信越化学工業社製、商品名MA-26）の代わりにケン化度8.6%の重合度1700のポリビニルアルコール（日本合成化学社製、商品名GH-17R）を用いた以外は実施例1と同様にし、固形分塗抹量が $30\text{ g/m}^2$ のインクジェット用被記録材料を得た。

**【0101】実施例9**

実施例8における固形分塗抹量を $40\text{ g/m}^2$ とした以外は実施例8と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。

**【0102】実施例10**

実施例5におけるケン化度9.7%、重合度2600のポリビニルアルコール（信越化学工業社製、商品名MA-

26）の代わりにケン化度8.6%の重合度1700のポリビニルアルコール（日本合成化学社製、商品名GH-17R）を用いた以外は実施例5と同様にし、固形分塗抹量が $30\text{ g/m}^2$ のインクジェット用被記録材料を得た。

**【0103】実施例11**

実施例10における固形分塗抹量を $40\text{ g/m}^2$ とした以外は実施例10と同様にしてインクジェット用被記録材料を得た。

10 **【0104】実施例5～11のインクジェット用被記録材料の評価**を前述と同様の方法にて行った。

**【0105】**その結果、いずれの被記録材料も表面pHは5.0～5.2であり、色味変化は $\Delta E^* a_b$ が1.0以下であった。またシート端部の変色（黄変化）も $\Delta b^*$ が3以下であり、画像濃度は1.80～1.90の間、インク吸収性はA評価であった。クラックの評価結果のみ、アスペクト比、固形分塗抹量とともに表4に示す。

**【0106】**

20 **【表4】**

|       | アスペクト比 | 固形分塗抹量<br>$\text{g/m}^2$ | クラック |
|-------|--------|--------------------------|------|
| 実施例5  | 1.2    | 30                       | ○    |
| 実施例6  | 1.2    | 40                       | △    |
| 実施例7  | 6.0    | 40                       | ○    |
| 実施例8  | 6.0    | 30                       | ○    |
| 実施例9  | 6.0    | 40                       | △    |
| 実施例10 | 1.2    | 30                       | △    |
| 実施例11 | 1.2    | 40                       | △    |

**【0107】**

**【発明の効果】**実施例より明がな様に、インク吸収層の表面pHを4.0以上5.4以下の範囲とすることにより、画像濃度、解像度が高く、色調が鮮明で、良好なイ

ンク吸収性を示し、色味の変化がなく、長期の保存でも変色がなく、且つOHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルムとしても使用可能な透明性が高いインクジェット用被記録材料を提供することができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**